

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139817

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 F 16/06		C 0 8 F 16/06
B 0 1 J 13/18		C 0 8 G 12/02
C 0 8 G 12/02		C 0 8 L 29/04
C 0 8 L 29/04		61/20
61/20		B 0 1 J 13/02
		C
		審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-296065

(22) 出願日 平成8年(1996)11月8日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 藤原 直樹

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ

レ内

(54) 【発明の名称】 微小カプセルの製法

(57) 【要約】

【課題】 疎水性油性液の乳化力および保護コロイド性に優れ、反応が短時間で簡単であり、作業性が良好であり、外殻の緻密性に優れ、かつ微小カプセルの粒径分布が小さい微小カプセルを得ることが可能な微小カプセルの水性分散液の製法を提供することにある。

【解決手段】 エチレン単位含有量1〜24モル%の変性ポリビニルアルコールを含有する水性媒体中において、疎水性油性液の乳化分散を行うと共に乳化分散させた疎水性油性液の周囲にアミノ化合物とアルデヒドを重縮合させることにより外殻を形成させることを特徴とする微小カプセルの水性分散液の製法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン単位含有量1～24モル%の変性ポリビニルアルコールを含有する水性媒体中において、疎水性油性液の乳化分散を行うと共に乳化分散させた疎水性油性液の周囲にアミノ化合物とアルデヒドを重縮合させることにより外殻を形成させることを特徴とする微小カプセルの水性分散液の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は疎水性油性液の周囲に外殻を有する微小カプセルの水性分散液の製法に関する。さらに詳しくは、本発明は感圧記録シートの製造原料として好適な疎水性油性液の周囲に外殻を有する微小カプセルの水性分散液の製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、微小カプセル化の方法としては、機械的方法、物理化学的方法、化学的方法などがあり、目的に応じて各種方法が用いられている。その中でもコアセルヴェーション法は応用範囲が広いことから好んで用いられている。しかしながら、コアセルヴェーション法は主原料としてゼラチンを用いていることから、耐水性が不足しカプセル壁の緻密性が不足したり、製造工程が複雑で微妙な制御が必要となるなどの問題点を有している。上記の問題点を解決する方法として、疎水性芯物質の周囲に合成樹脂皮膜を形成、堆積させて微小カプセル化するIn-Situ重合法が提案されており、感圧記録シートの微小カプセル化にはIn-Situ重合法が好んで採用されている。

【0003】尿素、メラミン、メチル化メチロール尿素、メチル化ジメチロール尿素、メチロールメラミンおよびメチル化メチロールメラミンなどのアミノ化合物とホルムアルデヒドを重縮合反応させることによりカプセル壁を形成させる方法が知られている。特公昭47-42380号、特公昭47-23165号、特公昭51-144383号、特公昭54-16949号、特公昭55-51431号、特開昭55-47139号および特開昭56-51238号などによると、In-Situ重合時にカプセル壁形成の制御を目的として、分散安定剤および乳化剤として界面活性剤、ゼラチン、アラビヤゴム、メチルセルロースなどの水溶性ポリヒドロキシ化合物、ポリアクリル酸または無水マレイン酸共重合体化合物、スチレン-無水マレイン酸共重合体化合物と酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体化合物との併用およびスチレンスルホン酸系重合体などのアニオン性高分子電解質を用いることが提案されているが、カプセルの粒径分布が大きくなったり、緻密性の良好なカプセルが得られなかったり、カプセルのスラリー粘度が高くなったり、作業性に問題があり、満足な微小カプセルが得られない。

【0004】特開昭54-85185号および特開昭5

5-92135号によると、アニオン変性ポリビニルアルコール、特にカルボキシル基を分散安定剤として使用することが提案されているが、けん化度が高いものは疎水性油性物質を乳化した場合の乳化粒子の粒径分布が大きく、乳化粒子の安定性に問題があり、カプセルの粒径分布が大きいものしか得られない。一方、けん化度が低いものはカプセル形成反応中にスラリー粘度の上昇をもたらす。特開昭55-132631号によると、けん化度95%以上のポリビニルアルコールまたは各種水溶性高分子を併用すると、カプセル液の青色化を防止した緻密性の良好な微小カプセルが得ることが記載されているが、カプセル壁形成反応中に粘度が上昇し、カプセルの凝集が生じ、乳化粒子の分布が大きくなることがある。特開昭58-112041号によると、アニオン変性ポリビニルアルコールとアニオン性水溶性高分子を併用すると、作業性が良く緻密性の良好な微小カプセルが得ると記載されているが、依然として微小カプセルの緻密性は充分ではない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、疎水性油性液の乳化力および保護コロイド性に優れ、反応が短時間で簡単であり、作業性が良好であり、外殻の緻密性に優れ、かつ微小カプセルの粒径分布が小さい微小カプセルを得ることが可能な微小カプセルの水性分散液の製法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、エチレン単位含有量1～24モル%の変性ポリビニルアルコールを含有する水性媒体中において、疎水性油性液の乳化分散を行うと共に乳化分散させた疎水性油性液の周囲にアミノ化合物とアルデヒドを重縮合させることにより外殻を形成させることを特徴とする微小カプセルの水性分散液の製法を見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の微小カプセルの製法は一般的には、エチレン単位含有量1～24モル%の水溶性もしくは水分散性である変性ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する）を含む水溶液を調整し、この溶液中にカプセルに内包される疎水性油性物質を乳化分散する。アミノ化合物は、疎水性油性液の乳化の前後どちらで加えてもよい。次いで、アルデヒドを添加し攪拌しながら昇温し、所定時間保持することにより重縮合反応させてカプセルの外殻壁膜を形成させ、必要に応じてpH調整などの後処理を行ってカプセル化を終了する。

【0008】カプセル壁膜を形成するアミノアルデヒド樹脂は、アミノ化合物とアルデヒドを重縮合反応させることにより得られる。アミノ化合物としては、例えば尿素、メチロール尿素、アルキル尿素、チオ尿素、メラミ

ン、アルキルメチロールメラミン、グアニジンなどが挙げられる。アルデヒドとしては、例えばホルムアルデヒド、グリオキサール、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、クロトンアルデヒド、グルタルアルデヒドなどが挙げられる。アミノ化合物とアルデヒドの重縮合反応時に、アンモニウム塩を併用すると反応が促進される。アンモニウム塩としては、例えば塩化アンモニウム塩、硫酸アンモニウム塩、硝酸アンモニウム塩、リン酸二水素アンモニウム塩が好ましい。これらアンモニウム塩は疎水性油性物質を乳化分散後に添加するのが好ましい。

【0009】本発明に用いられる乳化分散剤は、エチレン単位を1～24モル%含有する変性PVAであることが必須である。本発明においては、さらに水溶性高分子を併用することも可能である。従来方法において見られていたアニオン性の水溶性高分子を用いた場合の欠点は、本発明のエチレン変性PVAを併用することによりほとんど解消せしめられ、アニオン性水溶性高分子を用いる場合の効果を十分に発揮することが可能となる。また反応容器の洗浄性を向上せしめるために上記以外のノニオン性の水溶性高分子を併用することも可能である。

【0010】本発明のエチレン変性PVAは、ビニルエステルとエチレンとの共重合体をけん化することにより得ることができる。ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、酢酸ビニルが経済的にみて好ましい。エチレン単位の含有量としては、1～24モル%が好ましく、2～18モル%がより好ましく、3～15モル%がさらに好ましい。エチレンの含有量が1モル%未満の場合には、上述の顕著な効果を満足する微小カプセルが得られず、24モル%を超える場合には、水溶性が低下し、上述の効果を満足する微小カプセルが得られなくなる。

【0011】本発明のエチレン変性PVAは、本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体をエチレンと共重

合し、それをけん化することによって得られる末端変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

【0012】本発明のエチレン変性PVAのけん化度は、疎水性油性物質表面へのアミノアルデヒド樹脂の堆積に深く関係している。けん化度が低いと乳化分散性は優れるが、アミノアルデヒドの重縮合の際にアセタール反応によりスラリーが増粘する傾向にある。けん化度が高すぎると乳化安定性が劣る。従って、本発明のエチレン変性PVAのけん化度は、水溶性もしくは水分散性を有す範囲内で、通常70～99.95モル%が好ましく、80～99.9モル%がより好ましく、85～99.7モル%がさらに好ましく、90～99.0モル%が特に好ましい。エチレン変性PVAの重合度としては特に制限はないが、通常50以上であり、50～8000の範囲が好ましく、80～3000がより好ましい。変性PVAの重合度は、JIS-K6726に準じ、再けん化後精製した重合体について、水中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めた粘度平均重合度(P)で表したものである。

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

重合度が50未満の場合には乳化分散性は優れるものの保護コロイド性が低下し本発明の微小カプセルが得られず、8000を超える場合には変性PVAの工業的な製造に問題がある。

【0013】本発明において使用するエチレン変性PVAまたは変性PVAと水溶性高分子の固形分量はアミノ化合物に対する重量比で0.1～10が好ましく、0.2～6がさらに好ましい。さらに、変性PVAまたは変性PVAと水溶性高分子の固形分量は、乳化分散性とスラリー粘度の点から、水性媒体に対する重量比で1～15%が好ましく、2～10%がさらに好ましい。本発明において必要に応じて併用される水溶性高分子としては、水溶性の天然または合成のアニオン性高分子およびノニオン性高分子が挙げられる。アニオン性高分子のアニオン性基としてはカルボキシル基、スルホン酸基および硫酸基が挙げられる。天然のアニオン性水溶性高分子の例としては、アラビヤゴムおよびアルギン酸などが挙げられる。半合成のアニオン性水溶性高分子の例としては、カルボキシメチルセルローズ、フタル酸ゼラチン、硫酸化セルローズ、硫酸化デンプンおよびリグニンスルホン酸などが挙げられる。合成品のアニオン性水溶性高分子の例としては、(メタ)アクリル酸系重合体、無水マレイン酸系重合体、ビニルベンゼンスルホン酸系重合体、カルボキシル基変性PVA系重合体などが挙げられる。

【0014】(メタ)アクリル酸系重合体としては、アクリル酸メチルーアクリル酸共重合体、アクリル酸エチルーアクリル酸共重合体、アクリル酸メチルーメタクリル酸共重合体、メタクリル酸メチルーアクリル酸共重合体、アクリロニトリルーアクリル酸共重合体、アクリロ

ニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリル酸メチル-アクリルアミド-アクリル酸共重合体、ヒドロキシエチルアクリレート-アクリル酸共重合体、ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、アクリルアミド-アクリル酸共重合体、アクリルアミド-メタクリル酸共重合体、メタクリルアミド-メタクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩などが挙げられる。(メタ)アクリル酸系重合体の重合度は50~10000が好ましい。重合体中の(メタ)アクリル酸の含量は5~100モル%が好ましい。無水マレイン酸系重合体としては、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、メタクリルアミド-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体などが挙げられ、重合度としては50~20000が好ましく、重合体中の無水マレイン酸の含量は10~60モル%が好ましい。ビニルベンゼンスルホン酸系重合体としては、アクリル酸メチル-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、酢酸ビニル-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、アクリルアミド-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、ビニルピロリドン-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体などが挙げられる。ビニルベンゼンスルホン酸系重合体の重合度としては50~20000が好ましく、ビニルベンゼンスルホン酸の含量は10~100モル%である。カルボキシル基変性PVA系重合体は、重合度50~8000が好ましく、けん化度は90~99.5モル%が好ましく、カルボキシル基含量は0.5~30モル%が好ましい。ノニオン性の高分子としては、ヒドロキシ基を有するものが挙げられ、具体的な例としてはヒドロキシエチルセルロース、プルラン、酸化デンプン、可溶性デンプンなどが挙げられる。

【0015】本発明のアミノアルデヒド重縮合樹脂を外殻壁膜とする疎水性油性液体の微小カプセル製造時に使用する乳化分散剤は、エチレン変性PVAが必須であり、上述の水溶性高分子を併用する場合の使用量は特に制限はないが、エチレン変性PVAと水溶性高分子の重量比は90:10~10:90が好ましい。

【0016】微小カプセルに内包される疎水性油性物質の例としては、天然鉱物油、動物油、植物油および合成油などが挙げられる。鉱物油の例としては、石油およびその留分例えばケロシン、ガソリン、ナフサおよびパラフィン油などが挙げられる。植物油の例としては、魚油およびラード油などが挙げられる。植物油の例としては、落花生油、亜麻仁油、大豆油、ひまし油およびとうもろこし油などが挙げられる。合成油の例としては、リン酸化合物、ビフェニル化合物、ナフタレン化合物、メタン化合物、フタル酸化合物、サリチル酸化合物などが挙げられる。これらの天然鉱物油、動物油、植物油およ

び合成油中に医薬、農薬、化成品、香料、発色剤、顕色剤、触媒および防錆剤などを使用目的に応じて適宜混合することも一向に差しつかえない。

【0017】本発明においてアミノ化合物とアルデヒドの重縮合反応を行う際のカプセル化条件は、スラリー系のpHは1~5が好ましく、1~4がさらに好ましく、1~3が特に好ましい。反応温度は10~95℃が好ましく、30~90℃がさらに好ましく、40~90℃が特に好ましい。重縮合反応時に使用するアルデヒドのアミノ化合物に対するモル比は、0.5~5.0が好ましく、1.0~3.0がさらに好ましい。本発明において、アミノ化合物とアルデヒドの反応時に多価フェノール類物質を適宜併用してもよい。多価フェノール類物質としては、例えばレゾルシン、カテコール、ピロガロール、フロログリシン、オルシン、ハイドロキノン、タンニン酸、没食子酸などが挙げられる。上記の多価フェノール類物質を使用する場合、アミノ化合物を基準として5~50重量%が用いられる。微小カプセルの平均粒径は用途に応じて適宜選択されるが、感圧記録シートに用いる場合、カプセルの重量平均粒径としては0.5~20μmが好ましく、1.0~10μmがさらに好ましく、1.5~8μmが特に好ましい。

【0018】

【実施例】本発明の微小カプセルの製法を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準を意味する。また、PVAの表面張力、カプセル製造中のエマルジョンおよびカプセルの平均粒径および粒径分布ならびにカプセルの緻密性は、下記の方法で評価した。

【0019】(1) 表面張力

変性PVAの20℃、1%水溶液を調製して60分間静置した後、ウィルヘルミー法(プレート法)により、表面張力を測定した。

(2) 平均粒径および粒径分布

疎水性油性液を変性PVAなどで乳化したエマルジョンの平均粒径ならびにこのエマルジョンをアミノアルデヒド重縮合物(外殻)でカプセル化した微小カプセルの平均粒径は、エマルジョンおよびカプセル含有液を蒸留水で希釈した後、電気泳動光散乱光度計ELS800(大塚電子社製)により20℃で測定した。粒径分布は上記ELS800により測定した重量平均粒径と数平均粒径の比で表す。

【0020】(3) 外殻壁膜の緻密性

微小カプセル含有液をワイヤーバーで塗布量が3.5g/m<sup>2</sup>になるように紙上に塗布し乾燥させた微小カプセル塗布紙を、105℃のオーブン中に24時間放置後、微小カプセルに内包される油性物質のエタノールにより抽出されなかった量(W<sub>1</sub>)を測定した。次に、微小カプセル塗布紙を熱処理(105℃のオーブン中に24時

間放置)しないこと以外は上記と同様にして、微小カプセルに内包される油性物質のエタノールにより抽出されなかった量( $W_2$ )を測定した。下記の式により、緻密性を計算した。

$$\text{緻密性}(\%) = (W_1 / W_2) \times 100$$

尚、緻密性の良好なものは、その値が大きく、90%以上であれば実用上緻密性に優れると言える。

#### 【0021】実施例1

(エチレン変性PVAの製造) 攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口および開始剤添加口を備えた100リットルの加圧反応槽に、酢酸ビニル30.7kgおよびメタノール29.8kgを仕込み、60℃に昇温した後30分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。次いで反応槽圧力が5kg/cm<sup>2</sup>になるようにエチレンを導入仕込みした。開始剤として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)をメタノールに溶解した濃度2.8g/リットル溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。上記の反応槽内温を60℃に調整した後、上記の開始剤溶液130mlを注入し、重合を開始した。重合中はエチレンを導入して反応槽圧力を5kg/cm<sup>2</sup>に、重合温度を60℃に維持し、上記の開始剤溶液を1.0リットル/hrで連続添加した。5.5時間後に重合率が50%に達したところで冷却して重合を停止した。反応槽を解放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下に未反応酢酸ビニルモノマーを除去し、メタノール溶液とした。40%に調整した該溶液にモル比(NaOHのモル数/ポリ酢酸ビニルの酢酸ビニル単位の数)0.10のNaOHメタノール溶液(10%濃度)を添加してけん化してエチレン変性PVA(PVA-1とする)を得た。得られた変性PVAのけん化度は98.3モル%であった。エチレン変性PVAの1%水溶液の表面張力は55.3dyne/cmであった。

【0022】重合、未反応酢酸ビニルモノマー除去して得られたポリ酢酸ビニル(以下、PVAcと略記する)のメタノール溶液をn-ヘキサンに沈殿、アセトンに溶解する再沈-精製を3回行った後、60℃で減圧乾燥して精製PVAcを得た。該PVAcのアルカリ消費量を測定して求めたエチレン変性量は10モル%であった。上記のPVAcのメタノール溶液をアルカリモル比0.2でけん化した後、メタノールソックスレーを3日間実施し、次いで乾燥して精製PVAを得た。該PVAの平均重合度を常法のJIS K6726に準じて測定したところ300であった。

【0023】(微小カプセルの調製および評価) PVA-1の10%水溶液100部に、尿素10部、レゾルシン1部および蒸留水80部を添加し攪拌しながら溶解した後、5N塩酸水溶液にて系のpHを3.7に調整した。別途クリスタルバイオレットラクトン3.5部およびベンゾイルロイコメチレンブルー1.0部をジロプロピルナフタレン100部に90℃1時間加熱溶解して染料油を得た。この染料油100部を前述の壁膜形成剤含有の水溶液中に添加し、攪拌混合した後、ホモミキサーを用いて100V、9000rpmの条件下2分間乳化させてO/W型エマルジョンを得た。このエマルジョンを蒸留水で希釈した後、電気泳動光散乱光度計ELS800(大塚電子社製)にて測定した平均粒径は3.8μmであった。このエマルジョンに塩化アンモニウムの5%水溶液20部を攪拌下に添加した。次いで攪拌しながら37%ホルムアルデヒド水溶液30部を添加し、60℃に昇温し2時間カプセル化反応を行った後、系の温度を30℃に下げ、20%水酸化ナトリウム水溶液を添加して系のpHを7.5に調整し、発色剤オイルを内包する微小カプセルの水性分散液を得た。得られた微小カプセルのスラリーは凝集物はなく良好なものであった。微小カプセルの平均粒径を測定した結果、4.0μmであった。微小カプセルの重量平均粒径と数平均粒径の比は1.6であり、粒径分布は小さかった。外殻壁膜の緻密性は96%であり、良好であった。

#### 【0024】実施例2~7

酢酸ビニルおよびメタノールの量ならびにエチレン圧力、モノマーの使用、重合時間および重合率を変更する以外は実施例1と同様の操作、精製および分析を行い、表1に示すエチレン変性PVAを得た。実施例1で用いたPVA-1を表1に示すPVA系重合体に変える以外は、実施例1と同様にして微小カプセルを調製し得られたカプセルの評価を行った。その結果を併せて表2に示した。

#### 【0025】比較例1~3

実施例1で用いたPVA-1を表1に示すPVA系重合体に変える以外は、実施例1と同様にして微小カプセルを調製し得られたカプセルの評価を行った。その結果を併せて表2に示す。表1に示すPVA-10を用いた比較例3では、3.8μmのエマルジョンは得られたが、その後尿素-ホルムアルデヒドの縮合を進めるにつれて系の粘度が上昇し攪拌ができなくなった。

#### 【0026】

#### 【表1】

PVA系 重合体	エチレン 含有量 (mol%)	けん化度 (mol%)	重合度	その他の変性		表面張力 (dyne/cm)
				モノマー	含量 (mol%)	
PVA-1	10	98.3	300	—	—	55.3
PVA-2	5	97.4	500	—	—	56.4
PVA-3	15	99.0	500	IA <sup>1)</sup>	2.0	56.6
PVA-4	10	97.4	1500	AMPS <sup>2)</sup>	2.0	53.5
PVA-5	10	95.0	300	—	—	47.7
PVA-6	5	93.4	500	—	—	49.6
PVA-7	5	88.9	500	—	—	46.2
PVA-8	0	98.5	300	—	—	63.0
PVA-9	0	88.0	500	—	—	45.0
PVA-10	0	97.0	300	ASNa <sup>3)</sup>	5.0	58.4

【0027】1) IA: イタコン酸

3) ASNa: アリルスルホン酸ソーダ

2) AMPS: アクリルアミド-2-メチルプロパンス  
ルホン酸ソーダ

【0028】

【表2】

	PVA系 重合体	乳化時の 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	微小カプセル		
			粒径 ( $\mu\text{m}$ )	分布 ( $N_w/N_n$ )	緻密性 (%)
実施例1	PVA-1	3.8	4.0	1.6	96
実施例2	PVA-2	4.1	4.2	1.4	93
実施例3	PVA-3	3.7	3.8	1.5	98
実施例4	PVA-4	4.3	4.3	1.4	99
実施例5	PVA-5	3.8	4.0	1.6	93
実施例6	PVA-6	3.9	4.1	1.4	92
実施例7	PVA-7	3.8	4.0	1.4	88
比較例1	PVA-8	4.5	5.6	2.3	80
比較例2	PVA-9	4.0	4.2	1.9	12
比較例3	PVA-10	3.8	—	—	—

【0029】表2より明らかな様に、エチレン単位を1～24モル%含有する水溶性もしくは水分散性である変性PVAを用いたものは、変性PVAの乳化性、保護コロイド性が高いため、粒径が小さく、均一でしかも緻密性に優れた微小カプセルが得られることがわかる。

## 【0030】実施例8

実施例1で用いたPVA-1を、PVA-1/エチレン-無水マレイン酸共重合体(モンサントケミカル社製; EMA31)=1/1(重量比)に変える以外は、実施例1と同様にして微小カプセルを調製し得られたカプセルの評価を行った。エマルジョン粒径は3.8 $\mu\text{m}$ 、カプセル粒径は3.9 $\mu\text{m}$ 、粒径分布は1.5の粒径の揃ったカプセルが得られた。カプセルの緻密性は97%で良好であった。

## 【0031】実施例9

実施例8で用いたエチレン-無水マレイン酸共重合体を、ビニルベンゼンスルホン酸重合体(ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル社製; VersaTL500)に変える以外は、実施例8と同様にして微小カプセルを調製し得られたカプセルの評価を行った。エマルジョン粒径は4.0 $\mu\text{m}$ 、カプセル粒径は4.2 $\mu\text{m}$ 、粒径分布は1.7、カプセルの緻密性は94%であった。

## 【0032】実施例10

実施例1で用いた尿素をメラミンに変え、縮合温度を65℃に変える以外は実施例1と同様にして微小カプセルを調製し得られたカプセルの評価を行った。エマルジョン粒径は3.8 $\mu\text{m}$ 、カプセル粒径は4.0 $\mu\text{m}$ 、粒径分布は1.6、カプセルの緻密性は96%であった。

## 【0033】実施例11

実施例10で用いたメラミンをメチル化メチロールメラミン(モンサント社製; レズミン714)に変える以外は実施例10と同様にして微小カプセルを調製し得られたカプセルの評価を行った。エマルジョン粒径は3.8 $\mu\text{m}$ 、カプセル粒径は4.0 $\mu\text{m}$ 、粒径分布は1.6、カプセルの緻密性は96%であった。

## 【0034】比較例4

比較例1で用いたPVA-8を、PVA-8/エチレン-無水マレイン酸共重合体(モンサントケミカル社製; EMA31)=1/1(重量比)に変える以外は、実施例1と同様にして微小カプセルを調製し得られたカプセルの評価を行った。エマルジョン粒径は4.3 $\mu\text{m}$ 、カプセル粒径は5.1 $\mu\text{m}$ 、粒径分布は2.2の分布の大きいカプセルが得られた。カプセルの緻密性は82%であり、実施例8に比べ、粒径が大きく、粒度分布が大き

く、緻密性の劣るカプセルであった。

【0035】比較例5

比較例3で用いたPVA-10を、PVA-10/エチレン-無水マレイン酸共重合体(モンサントケミカル社製;EMA31)=1/1(重量比)に変える以外は、実施例1と同様にして微小カプセルを調製し得られたカプセルの評価を行った。エマルジョン粒径は3.8 $\mu$ m、カプセル粒径は4.0 $\mu$ m、粒径分布は2.1の分布の大きいカプセルが得られた。カプセルの緻密性は72%であり、緻密性の劣るカプセルであった。

【0036】

【発明の効果】本発明の微小カプセルの製法は、従来の水溶性高分子化合物あるいはポリビニルアルコールを乳化分散剤として使用したものに比べて、カプセル粒子が小さくかつ粒径分布が小さく、極めてカプセルの緻密性の優れたものである。本発明の方法によって製造される微小カプセルは、香料、医薬品、染料、顔料、燃料、農薬、接着剤、溶剤、液晶、その他多くのものに適用可能で、とりわけ感圧複写紙、印刷インキの用途に有用である。